

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54053

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 J 17/16		H 0 1 J 17/16
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02 1 0 3
9/00		9/00 A
17/06		17/06
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34 Z
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願平10-149170	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22)出願日	平成10年(1998) 5月29日	(72)発明者	中村 浩一郎 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平9-144970	(72)発明者	辻野 敏文 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(32)優先日	平9(1997) 6月3日	(72)発明者	横井 浩司 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 低反射ガラス物品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 可視光領域の広い範囲で反射率を低減できる光学多層膜を被覆した低反射ガラス物品を提供する。

【解決手段】 1.47~1.53の屈折率を有する透明ガラス基体上に、1.60~1.95の中間屈折率(n1)と(60~130nm)/n1の膜厚を有する第1層と、1.91~2.60の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して0.20以上大きい値の高屈折率(n2)と(140~230nm)/n2の膜厚を有する第2層と、1.35~1.59の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して0.20以上小さい値の低屈折率(n3)と(110~150nm)/n3の膜厚を有する第3層がこの順序で積層されており、前記第2層がチタン酸化物その他の金属酸化物を合計で70wt%以上含有し、前記第3層が、チタン酸化物を50~100wt%、前記金属酸化物を合計で0~10wt%含有し、前記第1層が、チタン酸化物を15~80wt%、前記金属酸化物を合計で20~70wt%含有する低反射ガラス物品である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1.47～1.53の屈折率を有する透明ガラス基体上に、1.60～1.95の中間屈折率( $n_1$ )および(60～130nm)/ $n_1$ の膜厚を有する第1層と、1.91～2.60の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20大きい値の高屈折率( $n_2$ )および(140～230nm)/ $n_2$ の膜厚を有する第2層と、1.35～1.59の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の低屈折率( $n_3$ )および(110～150nm)/ $n_3$ の膜厚を有する第3層がこの順序で3層積層されている低反射ガラス物品であって、前記第2層がチタン酸化物、セリウム酸化物、ビスマス酸化物、ジルコニウム酸化物、ニオブ酸化物、およびタンタル酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を合計で70モル%以上含有し、前記第3層が、ケイ素酸化物を50～100モル%含有しかつ前記金属酸化物を合計で0～10モル%含有し、前記第1層が、ケイ素酸化物を15～80モル%含有しかつ前記金属酸化物を合計で20～70モル%含有することを特徴とする低反射ガラス物品。

【請求項2】 前記第1層が13～30の屈折率分散係数を有し、前記第2層が2～12の屈折率分散係数を有し、前記第3層が50以上の屈折率分散係数を有する請求項1に記載の低反射ガラス物品。

【請求項3】 前記第1層、第2層および第3層が、次の数式2を満足する屈折率 $n_1$ 、 $n_2$ 、および $n_3$ をそれぞれ有する請求項1または2に記載の低反射ガラス物品。

## 【数2】

$$0.95 \times n_2 \times n_3 \leq n_1^2 \leq 1.10 \times n_2 \times n_3 \quad (2)$$

【請求項4】 前記第3層に含まれる前記金属酸化物が、前記第2層に含まれる前記金属酸化物と同じであり、かつ前記第1層に含まれる前記金属酸化物が、前記第2層に含まれる前記金属酸化物と同じである請求項1～3のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項5】 前記第1～第3層のうち少なくとも1層が周期律表の第IB族、および第VIII族からなる群より選ばれた少なくとも1種からなる金属の微粒子を0.5～20モル%含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項6】 前記第1層が15～80モル%のケイ素酸化物、および20～70モル%のチタン酸化物を含有し、前記第2層が0～30モル%のケイ素酸化物、および70～100モル%のチタン酸化物を含有し、前記第3層が85～100モル%のケイ素酸化物を含有し、前記第1層、第2層および第3層のうち少なくとも1層が0.5～20モル%の金微粒子を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項7】 前記第1層が、チタン酸化物、ビスマス

酸化物、およびケイ素酸化物を、 $\text{TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系三元組成においてそれぞれ $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ のモル比を座標点( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 各モル%)で表わして、M(30.5, 0.5, 69)、N(68, 1, 31)、O(3.5, 65.5, 31)、およびP(1.5, 29.5, 69)からなる四角形MNOPの範囲内の比率で含有し、前記第2層が、チタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物を、同様に前記座標点で表わして、A(69, 1, 30)、B(99, 1, 0)、C(5, 95, 0)、およびD(3, 67, 30)からなる四角形ABCDの範囲内の比率で含有し、前記第3層が、チタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物を、同様に前記座標点で表わして、Y(0, 0, 100)、Z(29.5, 0.5, 70)、およびA'(1.5, 28.5, 70)、からなる三角形YZA'の範囲内の比率で含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項8】 前記透明ガラス基体が0.5～5.0mmの厚みを有するガラス板である請求項1～7のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項9】 前記ガラス物品が、Lab表色系で表わして、aが-15.0～20.0、bが-15.0～3.0の色度で表わされる透過色を有する請求項8記載の低反射ガラス物品。

【請求項10】 前記ガラス物品が、Lab表色系で表わして、aが-10.0～10.0、bが-12.0～0.0の色度で表わされる透過色を有する請求項9に記載の低反射ガラス物品。

【請求項11】 前記ガラス物品が、5.0%以下の可視光線反射率(12度の入射角で被膜面側から入射した光について膜面の反射および裏面の反射を含む両面の可視光線反射率)を有する請求項1～10のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項12】 前記透明ガラス基板が高歪点を有する透明ガラス板である請求項1～11のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品。

【請求項13】 請求項8、9、10および12のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品の、反射防止着色膜を被覆した面と反対側の面に、電磁波遮蔽層を設けたことを特徴とするプラズマディスプレイパネル用光学フィルタ。

【請求項14】 前記光学フィルタが、Lab表色系で表わして、aが-3.0～3.0、bが-3.0～3.0の色度で表わされる透過色を有する請求項13に記載のプラズマディスプレイパネル用光学フィルタ。

【請求項15】 請求項8、9、10および12のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品を前面ガラスとして用いてなるプラズマディスプレイパネル。

【請求項16】 加水分解・縮合可能な金属化合物を有

機溶媒に溶解してなる反射防止膜形成用液組成物を透明ガラス基体表面に塗布する工程、その後前記塗布表面に紫外線を照射する工程、およびその塗布された基体表面に前記塗布工程および前記紫外線照射工程を2回繰り返す工程を含むことを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項に記載の低反射ガラス物品を製造する方法。

【請求項17】 前記金属化合物は、チタン原料としてのチタンアルコキシド、チタンハロゲン化合物またはこれらのキレート化合物から選ばれた化合物、ビスマス原料としての硝酸ビスマス、オキシ酢酸ビスマス、塩化ビスマス、ビスマスアルコキシドから選ばれた化合物、セリウム原料としての硝酸セリウム、塩化セリウムから選ばれた化合物、シリカ原料としてのシリコンアルコキシド、そのオリゴマー体、またはこれらの加水分解縮合物、および金微粒子原料としての金化合物または金コロイド分散溶液、から選ばれた化合物の少なくとも1種である請求項16に記載の低反射ガラス物品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低反射ガラス物品、特に透明ガラス基材の表面に光学薄膜を被覆して可視光線の反射防止機能を付与した低反射ガラス物品およびその製造方法、ならび前記低反射ガラス物品を用いてなる光学フィルタ、およびプラズマディスプレイパネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】カメラやメガネなどの光学部品、あるいは、表示パネル、ディスプレイ、ディスプレイ用フィルタなどのOA電子機器の表示部、などの表面反射率を低減して光学的特性を高めるために、光学薄膜を利用した反射防止系が用いられている。これらの反射防止膜は、視認性を高めるため、あるいは元来具備する光学特性をさらに高めるため、低反射性ととともに高透過率が要求されている。

【0003】光学薄膜による反射率の低減は光干渉効果による。3層の光学多層膜については、例えば透明ガラス基体（屈折率1.52）上に、中間屈折率（1.71）および4分の1波長の光学膜厚を有する第1層と、高屈折率（2.43）および2分の1波長の光学膜厚を有する第2層と、低屈折率（1.39）および4分の1波長の光学膜厚を有する第3層をこの順序に3層積層した低反射ガラス物品が知られており（例えば、H.K.Pulker, "Coatings on Glass", P.402-403, Amsterdam, Elsevier, 1984）、反射率がゼロに近い波長領域を大きくすることができ、同時に反射色が改善できることが知られている。

【0004】一方、プラズマディスプレイパネル（PDP）は、大画面壁掛けテレビとして近年実用化され、さらに普及するための開発が盛んになされている。外光の反射を防止するための多層反射防止膜の層および電磁波

遮蔽層を有し、PDPの発光色の補正する光学フィルタをこのPDPの前面に設けることが知られている。例えば、着色透明基板（アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂製の板で、PDPの発する過剰の赤色成分を吸収する顔料を樹脂板中に分散させることにより、本来は青色であるべき発色色調が紫がかって見えるのを防止するように着色した基板）の一方表面に反射防止フィルム（プラスチックフィルム基材の上に屈折率の異なる材料の膜を複数重ねて蒸着したもの）を透明粘着剤で接合し、透明基板の他方表面には、（1）電磁波および近赤外領域の線スペクトルを遮蔽するフィルム（例えば、PETフィルム表面に銀-無機酸化物微粒子をスパッターしたもの）、および（2）干渉縞防止フィルム（例えば透明フィルムの外側表面に微細な凹凸を形成し、PDPに接触させた場合にもPDPに密着しないようにしたもの）をその順に透明粘着剤で接合したものが知られている。（例えば特開平9-306366号）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし上記の光干渉作用を利用して反射率を低減する光学薄膜系については、各薄膜は真空系の設備を用いて形成されるため、設備が大がかりになる。

【0006】一方上記PDP用光学フィルタについては、樹脂板の中に顔料を混合し、しかもその表面に反射防止フィルムを張り付けるので製作費がかさむといった問題があった。

【0007】本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、可視光領域の広い範囲で反射率を低減できる光学多層膜を被覆した低反射ガラス物品を、大がかりな設備を要することなく、提供することを目的とする。

【0008】また本発明は上記の従来技術の課題を解決して、可視光の反射防止性能が優れ、しかも透過光の色調を自由に制御することができ、可視光透過率が高い反射防止着色膜被覆ガラス物品を提供すること、およびそれを用いたPDP用の光学フィルタを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、1.47～1.53の屈折率を有する透明ガラス基体上に、1.60～1.95の中間屈折率（ $n_1$ ）および（60～130nm）/ $n_1$ の膜厚を有する第1層と、1.91～2.60の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20大きい値の高屈折率（ $n_2$ ）および（140～230nm）/ $n_2$ の膜厚を有する第2層と、1.35～1.59の範囲内でかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の低屈折率（ $n_3$ ）および（110～150nm）/ $n_3$ の膜厚を有する第3層がこの順序で3層積層されている低反射ガラス物品であって、前記第2層がチタン酸化物、セリ

ウム酸化物、ビスマス酸化物、ジルコニウム酸化物、ニオブ酸化物、およびタンタル酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を合計で70モル%以上含有し、前記第3層が、ケイ素酸化物を50～100モル%含有しかつ前記金属酸化物を合計で0～10モル%含有し、前記第1層が、ケイ素酸化物を15～80モル%含有しかつ前記金属酸化物を合計で20～70モル%含有することを特徴とする低反射ガラス物品である。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明において、屈折率が1.47～1.53の透明ガラス基体上に順に積層する第1層（中間屈折率膜）、第2層（高屈折率膜）、および第3層（低屈折率膜）の屈折率（屈折率は特に断らない限り550nmの波長の光についての値で定義する。以下も同じ）をそれぞれ  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  とすると、第1層（中間屈折率膜）の屈折率の値（ $n_1$ ）の範囲は1.60～1.95であり、第2層（高屈折率膜）の屈折率の値（ $n_2$ ）の範囲は、1.91～2.60であってかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20大きい値であり、第3層（低屈折率膜）の屈折率の値（ $n_3$ ）の範囲は1.35～1.59であってかつ前記第1層の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値である。そしてこれらの屈折率は下記数式1の関係をほぼ満足するように、すなわち下記の数式1の右辺の値が左辺の値の95～110%になるように選ばれることが好ましい。言い換えれば、第1層（中間屈折率膜）の屈折率の値（ $n_1$ ）、第2層（高屈折率膜）の屈折率の値（ $n_2$ ）、および第3層（低屈折率膜）の屈折率の値（ $n_3$ ）は下記数式2を満足することが好ましい。

【0011】

$$\text{【数1】 } n_2 \times n_3 = n_1^2 \quad (1)$$

【数2】

	屈折率	膜厚 (nm)	屈折率分散係数 $\nu$
第1層	1.60～1.95 (= $n_1$ )	(60～130) / $n_1$	13～30
第2層	1.91～2.60 (= $n_2$ )	(140～230) / $n_2$	2～12
第3層	1.35～1.59 (= $n_3$ )	(110～150) / $n_3$	50以上

【0019】本発明における高屈折率膜（第2層）は、周期律表の第IB族（Cu、Ag、Au）、第IIA族（Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、第IIB族（Zn、Cd、Hg）、第IIIA族（Sc、Y、La、Ac）、第IIIB族（B、Al、Ga、In、Tl）、第IVA族（Ti、Zr、Hf、Th）、第IVB族（C、Si、Ge、Sn、Pb）、第VA族（V、Nb、Ta、Pa）、第VB族（N、P、As、Sb、Bi）、第VIA族（Cr、Mo、W、U）、第VIB族（O、S、Se、Te、Po）、第VIIA族（Mn、Tc、Re、Nb）、第VII族（Fe、Co、Ni、Ru、Rh、

$$0.95 \times n_2 \times n_3 \leq n_1^2 \leq 1.10 \times n_2 \times n_3 \quad (2)$$

【0012】さらに、可視光線領域の反射率を低減するためには、第1層は60～120nmの光学膜厚、すなわち(60～120nm) /  $n_1$  の膜を、第2層は140～230nmの光学膜厚、すなわち(140～230nm) /  $n_2$  の膜厚を、そして第3層は110～150nmの光学膜厚、すなわち(110～150nm) /  $n_3$  の膜厚を有する。

【0013】このようにすることにより膜面側から入射させた特定の波長の光の膜面側表面における反射率をほぼゼロにすることができる。

【0014】光の波長の違いによる各膜の屈折率の違いの程度を、次の数式3のように、屈折率分散係数  $\nu$  で定義する。

【0015】

$$\text{【数3】 } \nu = (n_{590} - 1) / (n_{590} - n_{670}) \quad (3)$$

【0016】ここにおいて、 $n_{590}$  は波長590nmにおける屈折率、 $n_{670}$  は波長670nmにおける屈折率を表す。

【0017】第1層（中間屈折率膜）、第2層（高屈折率膜）、および第3層（低屈折率膜）の屈折率分散係数  $\nu$  の好ましい範囲はそれぞれ13～30、2～12および50以上である。各層の屈折率分散係数  $\nu$  が上記範囲を外れると、小さな可視光線反射が得難くなる。これら第1～第3層の屈折率、光学膜厚、および屈折率分散係数  $\nu$  の範囲をまとめて表1に示す。このように屈折率、光学膜厚、分散係数を選ぶことにより、0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下の可視光線反射率（膜面）を有する低反射ガラス物品が得られる。

【0018】

【表1】

Pd、Os、Ir、Pt、Pu、Am、Cm)の元素の酸化物の候補の中で、チタン(Ti)、セリウム(Ce)、ビスマス(Bi)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、およびタンタル(Ta)から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を主成分とする。これらの金属酸化物は、それぞれTiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算して、それら合計で、70モル%、好ましくは80モル%、より好ましくは90モル%含有される。他に含有されることがある30モル%未満の成分としては、ケイ素酸化物、後述の着色成分が挙げられる。

【0020】本発明に係わる低屈折率膜（第3層）はケイ素酸化物（シリカ）を50～100モル%含有し、かつ、チタン（Ti）、セリウム（Ce）、ビスマス（Bi）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、およびタンタル（Ta）から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を、それぞれ $TiO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、および $Ta_2O_5$ に換算して、それら合計で0～10モル%含有する。この金属の酸化物として、前記高屈折率膜に含まれる金属酸化物と同じ種類のものを選ぶことができる。このように選ぶことにより、低屈折率膜の層と高屈折率膜の層の硬化過程における収縮係数が近いものとなり、クラックや膜剥離が起こりにくくなる。また低屈折率膜の層と高屈折率膜の層の界面での密着性を高めることができる。前記高屈折率膜に金属酸化物が複数種、例えばチタン酸化物とビスマス酸化物の2種が含まれる場合には、前記高屈折率膜中に含まれるチタン酸化物とビスマス酸化物の比率とほぼ同じ比率で、チタン酸化物とビスマス酸化物を前記低屈折率膜に含ませることが好ましい。他に含有されていてもよい成分としては、後述の着色成分が挙げられる。

【0021】本発明に係わる中間屈折率膜（第1層）は、ケイ素酸化物を15～80モル%含有しかつ、チタン（Ti）、セリウム（Ce）、ビスマス（Bi）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、およびタンタル（Ta）から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を、それぞれ $TiO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、および $Ta_2O_5$ に換算して、それら合計で20～70モル%含有する。この金属の酸化物として、前記高屈折率膜に含まれる金属酸化物と同じ種類のものを選ぶことができる。このように選ぶことにより、中間屈折率膜の層と高屈折率膜の層の硬化過程における収縮係数が近いものとなり、クラックや膜剥離が起こりにくくなる。また中間屈折率膜の層と高屈折率膜の層の界面での密着性を高めることができる。中間屈折率膜（第1層）の好ましい一つの例として、本発明の高屈折率膜（第2層）と低屈折率膜（第3層）を形成するそれぞれの液組成物を任意の割合で混合してなる液組成物を用いて形成された膜を例示できる。

【0022】本発明における高屈折率膜および低屈折率膜ならびに中間屈折率膜の少なくとも一つの層に、着色成分を含有させてもよい。このような着色成分としては、周期律表の第IB族、第VII族から選ばれた1種あるいは2種以上からなる金属超微粒子を挙げることができる。この中でも好ましくは金（Au）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、銀（Ag）などの貴金属を例示でき、特に好ましくは金を挙げることができる。これらの着色成分金属微粒子は0.5～20モル%含有させることが好ましい。

【0023】本発明における高屈折率膜（第2層）、中間屈折率膜（第1層）および低屈折率膜（第3層）の各

光学薄膜の一つの具体的な形態として、チタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有する膜を例示できる。以下この膜について説明する。

【0024】チタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有する光学薄膜を高屈折率膜として用いる場合には、ケイ素酸化物の含有量は $SiO_2$ に換算して、30モル%以下であり、好ましくは20モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下である。

【0025】本発明のチタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有させた高屈折率膜におけるチタン酸化物とビスマス酸化物の割合は、その膜の屈折率を最大にするように選ばれることが好ましい。薄膜中のチタン酸化物およびビスマス酸化物の含有率は、チタンおよびビスマスの酸化状態をそれぞれ $TiO_2$ および $Bi_2O_3$ と仮定すると、モル比で表して、 $TiO_2$ と $Bi_2O_3$ の合計に対する $Bi_2O_3$ の比、すなわち $Bi_2O_3 / (TiO_2 + Bi_2O_3)$ が1～96%であることが好ましく、より好ましい比率は2～60%であり、さらに好ましい比率は3～50%である。

【0026】この高屈折率膜中のチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物の含有率は、図1に示すように、 $TiO_2$ — $Bi_2O_3$ — $SiO_2$ 系三元組成においてそれぞれ $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $SiO_2$ のモル比を座標点（ $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $SiO_2$ 各モル%）で表わして、A（69, 1, 30）、B（99, 1, 0）、C（5, 95, 0）、D（3, 67, 30）からなる四角形ABCDの範囲内の比率であることが必要であり、好ましくは、E（78, 2, 20）、F（98, 2, 0）、G（40, 60, 0）、H（32, 48, 20）からなる四角形EFGHの範囲内の比率であり、さらに好ましくはI（87, 3, 10）、J（97, 3, 0）、K（50, 50, 0）、L（45, 45, 10）からなる四角形IJKLの範囲内の比率である。高屈折率膜中のチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物の含有率が四角形ABCDの範囲内では2.06以上の屈折率を有する高屈折率膜が得られ、同様に四角形EFGHの範囲内では2.18以上の屈折率、四角形IJKLの範囲内では2.30以上の屈折率を有する高屈折率膜が得られる。このようにチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物を含有する光学薄膜を高屈折率膜として用いる場合には、屈折率をそれほど下げなければ、上記成分以外の成分、例えばセリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、タンタル酸化物、ネオブ酸化物、タングステン酸化物、アンチモン酸化物等を少量、例えば10%以下含有してもよい。

【0027】一方、チタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有する光学薄膜を本発明における低屈折率膜として用いる場合には、ケイ素酸化物の含有量は $SiO_2$ のモル%で表わして、70モル%以上であることが好ましく、より好ましい比率は80モル%以上で

あり、さらに好ましい比率は90モル%以上である。

【0028】この低屈折率膜中のチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物の含有率は、図1に示すように、高屈折率膜の場合と同様に表わして、Y(0, 0, 100)、Z(29.5, 0.5, 70)、A'(1.5, 28.5, 70)、からなる三角形YZA'の範囲内の比率であることが必要であり、Y(0, 0, 100)、B'(19.5, 0.5, 80)、C'(8, 12, 80)、からなる三角形YB'C'の範囲内の比率であることが好ましく、さらに好ましくはY(0, 0, 100)、D'(9.5, 0.5, 90)、E'(5, 5, 90)、からなる三角形YD'E'の範囲内の比率である。

【0029】チタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有する光学薄膜を中間屈折率膜(第1層)として用いる場合には薄膜中のチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物の含有率は、図1に示すように、高屈折率膜の場合と同様に表わして、M(30.5, 0.5, 69)、N(68, 1, 31)、O(3.5, 65.5, 31)、P(1.5, 29.5, 69)からなる四角形MNOPの範囲内の比率であることが必要であり、Q(39, 1, 60)、R(58.5, 1.5, 40)、S(24, 36, 40)、T(16, 24, 60)からなる四角形QRSTの範囲内の比率であることが好ましく、さらに好ましくはU(43, 2, 55)、V(53, 2, 45)、W(27.5, 27.5, 45)、X(22.5, 22.5, 55)からなる四角形UVWXの範囲内の比率である。中間屈折率膜中のチタン酸化物、ビスマス酸化物、およびケイ素酸化物の含有率が四角形MNOPの範囲内では1.70~2.05の屈折率を有する高屈折率膜が得られ、同様に四角形QRSTの範囲内では1.80~2.00の屈折率、四角形UVWXの範囲内では1.85~1.95の屈折率を有する中間屈折率膜が得られる。

【0030】本発明のチタン酸化物、ビスマス酸化物およびケイ素酸化物を含有する光学薄膜を低屈折率膜(第3層)または中間屈折率膜(第1層)として用いる場合における各膜中のチタン酸化物とビスマス酸化物の割合は、積層する高屈折率膜(第2層)中のチタン酸化物とビスマス酸化物の割合に近づけることが好ましい。そのようにすることにより、焼成時における、中間屈折率膜と高屈折率膜の熱収縮率の差および高屈折率膜と低屈折率膜の熱収縮率の差が小さくなり、クラックや膜剥離を防止することができる。さらに高屈折率膜および低屈折率膜ならびに中間屈折率膜の屈折率の波長分散が近いものとなり、これらの光学薄膜を用いて積層してなる低反射ガラスにおける透過光色調、反射光色調、可視光線反射率などの光学特性が改善される。

【0031】本発明における低反射ガラス物品の他の具体的な形態として、高屈折率膜(第2層)がチタン酸化

物を含有し、中間屈折率膜(第1層)がチタン酸化物およびケイ素酸化物を含有し、低屈折率膜(第3層)がケイ素酸化物を含有し、金微粒子が高屈折率膜(第2層)、中間屈折率膜(第1層)および低屈折率膜(第3層)のうちの少なくとも1層に含有されている場合を例示することができる。以下に説明する。

【0032】本発明の反射防止膜の中間屈折率膜(第1層)の各成分について、以下に説明する。酸化ケイ素(Si酸化物)は膜の屈折率を調整するための必須成分であり、その含有量が低い場合は膜の屈折率は高くなる。逆に含有量が多い場合は屈折率が低くなる。酸化ケイ素の含有量は、SiO<sub>2</sub>に換算して15~80モル%であり、好ましくは30~78モル%であり、更に好ましくは35~74モル%である。酸化チタンは膜の屈折率を高めるために必要であり、その含有量が低い場合は膜の屈折率が低くなり、またその含有量が多い場合は膜の屈折率が大きくなる。酸化チタンの含有量はTiO<sub>2</sub>に換算して20~70モル%であり、好ましくは22~65モル%であり、更に好ましくは25~60モル%である。中間屈折率膜の厚みは、あまり薄すぎると反射防止効果が低くなり、逆に厚すぎても反射防止効果が低くなり、またクラックが入ったりして膜強度が低下するので、40~60nmであり、好ましくは45~55nmであり、更に好ましくは47~53nmである。そして中間屈折率膜の屈折率は低すぎると反射防止効果が十分に得られないため、好ましくは1.60~1.90であり、より好ましくは1.65~1.85であり、更に好ましくは1.70~1.80である。

【0033】本発明における上記高屈折率膜(第2層)の各成分について、以下に説明する。酸化チタンは膜の製膜のためにまた膜の屈折率を高めるために必要であり、その含有量が低い場合は着色膜の屈折率が低くなる。またその含有量が多い場合は膜の屈折率が大きくなる。酸化チタンの含有量はTiO<sub>2</sub>に換算して70~100モル%であり、好ましくは80~100モル%であり、更に好ましくは88~100モル%である。酸化ケイ素の含有量は、SiO<sub>2</sub>に換算して0~30モル%であり、好ましくは0~20モル%であり、更に好ましくは0~12モル%である。

【0034】高屈折率膜の厚みは、あまり薄すぎると反射防止効果が低くなり、逆に厚すぎても反射防止効果が低くなり、またクラックが入ったりして膜強度が低下するので、65~105nmであり、好ましくは75~95nmであり、更に好ましくは80~90nmである。そして膜の屈折率は低すぎると反射防止効果が十分に得られないため、好ましくは1.91~2.30であり、より好ましくは1.96~2.30であり、更に好ましくは2.01~2.30である。

【0035】発明における上記低屈折率膜(第3層)の各成分について、以下に説明する。酸化ケイ素は成膜の

ためにまた膜の屈折率を低めるために必要であり、その含有量が低い場合は膜の屈折率が高くなる。またその含有量が多い場合は膜の屈折率が小さくなる。酸化ケイ素の含有量は $\text{SiO}_2$ に換算して85~100モル%であり、好ましくは90~100モル%である。

【0036】低屈折率膜の厚みは、あまり薄すぎると反射防止効果が低くなり、逆に厚すぎても反射防止効果が低くなり、またクラックが入ったりして膜強度が低下するので、65~105nmであり、好ましくは75~95nmであり、更に好ましくは80~90nmである。そして膜の屈折率は低すぎると反射防止効果が充分に得られないため、1.35~1.59であり、好ましくは1.35~1.50であり、更に好ましくは1.35~1.47である。

【0037】金は着色用微粒子として、高屈折率膜、中屈折率膜、または低屈折率膜に色を与える。その含有量があまり低すぎると充分な着色が得られず、逆に多すぎると膜の耐久性が低下したり、余剰の金微粒子が膜の外にてしまう。したがって、金微粒子の含有量は0.5~20モル%であり、好ましくは1~15モル%であり、更に好ましくは1~11モル%である。

【0038】本発明における高屈折率膜および低屈折率膜ならびに中間屈折率膜を形成する方法としては、スパッタ法、CVD法、スプレー熱分解法で形成することが可能であるが、コストの面からゾルーゲル法による方が望ましい。ゾルーゲル法によるコーティングについてはスピンコート法、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法などが用いられる。

【0039】本発明における高屈折率膜および低屈折率膜ならびに中間屈折率膜をゾルーゲル法により、例えば、チタン酸化物、ビスマス酸化物、ケイ素酸化物および金微粒子を含有する光学薄膜を形成する場合、そのコーティング液組成物は、チタン化合物、ビスマス化合物、ケイ素化合物、セリウム化合物、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、およびタンタル化合物等の加水分解・縮合可能な金属化合物および金微粒子原料を有機溶媒に溶解することにより得られる。

【0040】チタン化合物としてはチタンアルコキシド、チタンアルコキシド塩化物、チタンキレート化合物などが用いられる。チタンアルコキシドとしてはチタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン*n*-プロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタン*n*-ブトキシド、チタンイソブトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンステアリルオキシド、チタン2-エチルヘキシオキシドなどが例示できる。チタンアルコキシド塩化物としてはチタンクロリドトリイソプロポキシド、チタンジクロリドジエトキシドなどが挙げられる。チタンキレート化合物としては、チタントリイソプロポキサシド(2,4-ペンタ

ペンタンジオネート)、チタンアリルアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス(トリエタノールアミン)ジイソプロポキシド、チタンジ*n*-ブトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)などが用いられる。

【0041】ビスマス化合物としては硝酸ビスマス、酢酸ビスマス、オキシ酢酸ビスマス、酢酸ビスマス、塩化ビスマス、ビスマスアルコキシド、ビスマスヘキサフルオロペンタジオネート、ビスマス*n*-ブトキシド、ビスマステトラメチルヘプタンジオネートなどが用いられる。セリウム化合物としては、硝酸セリウム、塩化セリウムなどが用いられる。

【0042】ケイ素化合物としてはシリコンアルコキシドをアルコールなどの溶媒に混ぜ、酸性や塩基性の触媒で加水分解、重合を進めたものが用いられる。シリコンアルコキシドとしてはシリコンメトキシド、シリコンエトキシドあるいはそれらのオリゴマー体が用いられる。酸触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、しょう酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、フッ酸、蟻酸などが用いられる。塩基性触媒としてはアンモニア、アミン類が用いられる。

【0043】金微粒子の原料としては、塩化金酸4水和物、塩化金酸3水和物、塩化金酸ナトリウム2水和物、シアン化金、シアン化カリウム金、金ジエチルアセチルアセトネート錯体、あるいは金コロイド分散溶液などが挙げられる。

【0044】セリウム化合物としては、セリウムアルコキシド、セリウムアセチルアセトネート、セリウムカルボキシレートなどのセリウム有機化合物が好適に使用することができる。その他に、硝酸塩、塩化物、硫酸塩等のセリウム無機化合物も使用することができるが、安定性、入手の容易さからセリウムの硝酸塩及びセリウムアセチルアセトネートが好ましい。

【0045】ジルコニウム化合物としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウムイソプロパノール錯体、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ*sec*-ブトキシジルコニウム、テトラ*tert*-ブトキシジルコニウムなどが好便に使用できる。またジルコニウムモノクロリドトリアルコキシド、ジルコニウムジクロリドジアルコキシドなどのジルコニウムハロゲン化合物のアルコキシドなどを使用することもできる。また上記のジルコニウムアルコキシドをβ-ケトエステル化合物でキレート化したジルコニウムアルコキシドも好適に用いられる。キレート剤としては、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチルのような、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOR}$ 、(ここでRは $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7$ 、または $\text{C}_4\text{H}_9$ )で表されるアセト酢酸エステルを列挙することができ、これらのなかでアセト酢酸アルキ

ルエステル、特にアセト酢酸メチルおよびアセト酢酸エチルが、比較的安価で入手できるので、好適である。ジルコニウムアルコキシドのキレート化の程度は一部または全部でもよいが、モル比で(β-ケトエステル)/(ジルコニウムアルコキシド)=2の割合でキレート化させるのが、キレート化合物が安定であるので好ましい。β-ケトエステル化合物以外のキレート剤例えばアセチルアセトンでキレート化したジルコニウムアルコキシドは、アルコール等の溶媒に不溶であるために沈殿してしまって塗布溶液を調整することができない。さらに上記のジルコニウムアルコキシドのアルコキシ基のうちの少なくとも一つが酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ステアリン酸などの有機酸類で置き換わったアルコキシジルコニウム有機酸塩類を用いることも可能である。

【0046】ニオブ化合物としては、五塩化ニオブ、ニオブペンタエトキシドなどが用いられる。また五塩化ニオブをメチルアルコールに溶解して生じるニオブトリメトキシジクロリド、エチルアルコールに溶解して生じるニオブトリエトキシジクロリド、イソプロピルアルコールに溶解して生じるニオブトリイソプロポキシジクロリドなどが例示できる。さらにニオブペンタエトキシドにアセチルアセトンを加えて生じる、ニオブトリエトキシアセチルアセトネート、ニオブエトキシジアセチルアセトネート、またはニオブペンタエトキシドにアセト酢酸エチルを加えて生じるニオブトリエトキシエチルアセトネート、ニオブエトキシジエチルアセトネートが例示できる。

【0047】タンタル化合物としては、タンタルメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタ-n-ブトキシド、タンタルテトラエトキシジアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0048】上記高屈折率膜および低屈折率膜の形成に用いられる塗布液組成物に用いられる有機溶媒は、コーティング方法に依存するが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルグリコール、セロソルブアセテート、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。コーティング液組成物は上述した溶媒を単独でまたはコーティング液の粘度、表面張力などを調節するために複数用いても構わない。また安定化剤、レベリング剤、増粘剤などを必要に応じて少量加えても構わない。溶媒使用量は最終的に得られる高屈折率膜、中間屈折率膜および低屈折率膜の膜厚、採用するコ

ーティング方法にも依存するが、通常は全固形分が1~20%の範囲内に入るように使用される。

【0049】上記コーティング液組成物を前記塗布方法で塗布した後に、乾燥または/および250℃以上の温度で加熱焼成して、次に更に、その上に次の塗布液を塗布する工程と乾燥または/および加熱焼成の工程を繰り返すことにより紫外線熱線反射ガラス物品が完成する。このようにして得られた被膜は、透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れ、積層を重ねても、高屈折率膜の層、中間屈折率膜の層、および低屈折率膜の層の緻密化の過程における熱収縮率の違いにより生じやすい膜剥離およびクラックの生成を抑制することができる。

【0050】上記の乾燥または/および250℃以上の加熱による乾燥/焼成を用いる製造方法に代えて次に述べる光照射方法を用いることもできる。すなわち、上記コーティング液組成物を前記塗布方法で塗布したあと、可視光線よりも波長の短い電磁波を塗膜に照射する工程を行い、引き続き次の塗布液を塗布する工程を行うという、塗布-乾燥工程を繰り返す方法である。可視光線より短い波長を有する電磁波としては、γ線、X線、紫外線があるが、大面積を有する基体への照射を考慮した装置上の実用性の点から紫外線照射が好ましい。紫外光源としてはエキシマランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが用いられる。365nmを主波長とし254nm、303nmを効率良く発光する高圧水銀ランプを用いて、10mW/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは50mW/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは100mW/cm<sup>2</sup>以上の照射強度で塗膜に照射することが望ましい。このような紫外線光源を用いて、100mJ/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは500mJ/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは1000mJ/cm<sup>2</sup>以上の照射エネルギーを、本発明のコーティング液組成物を用いて塗布された塗膜面に塗布する。必要な層の数だけ塗布・紫外線照射を繰り返した後、必要に応じて500~800℃に加熱した炉の中で10秒間~2分間加熱する。これにより、低温で透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れ、クラックの生じにくい積層膜を与える。

【0051】また紫外線を照射しながら熱による乾燥および/または焼成を同時に行ってもよい。紫外線照射による乾燥方法と、好ましくは250℃以下の温度での熱乾燥による乾燥工程を同時に用いることにより、透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れた塗膜を与え、積層を重ねても高屈折率膜の層、中間屈折率膜の層および低屈折率膜の層の緻密化の過程における熱収縮率の違いにより生じやすい膜剥離およびクラックの生成を抑制することができる。このように紫外線照射を利用することにより、乾燥工程の高速化がなされ生産性を飛躍的に向上させることができる。

【0052】本発明におけるガラス基材としては、屈折率が1.47~1.53の透明ガラス物品、例えばソー



ドライム珪酸塩ガラス組成を有する、無着色透明のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色され、または紫外線、または熱線を遮断する性能を有するガラス板等を使用してもよく、厚みが0.5mm～5.0mmの自動車用ガラス板、表示用ガラス板が好ましく用いられ、そのガラス板の片側表面または両側表面に上記積層膜を適用することができる。

【0053】本発明における透明ガラス基材としては、屈折率が1.47～1.53の透明ガラス物品、例えば透明なソードライム珪酸塩ガラス組成を有する、無着色のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色され、または紫外線、または熱線を遮断する性能を有するガラス板その他の形状を有する透明ガラス基板等を使用してもよく、厚みが0.5mm～5.0mmの、PDPその他のディスプレイ用のガラス板、自動車用ガラス板および建築用ガラス板が好ましく用いられ、そのガラス板の片側表面または両側表面に上記反射防止膜を被覆することができる。板状の反射防止膜被覆ガラス物品の両表面が常圧または減圧された空気その他の気体に接している状態で使用される場合には、ガラス基板の両側表面に反射防止膜または反射防止着色膜を被覆させることにより可視光反射率を最も小さくすることができる。板状の反射防止膜被覆ガラス物品の一方表面が例えばプラスチック膜を介して各種パネルに接合、または密着して使用される場合には、反射防止膜は前記ガラス物品の他方の表面のみに被覆されているだけで充分であることが多い。

【0054】本発明の反射防止膜を着色させた低反射ガラス物品、特にPDPのようなディスプレイ装置の前面ガラス、自動車窓、建築用窓等に用いられる着色膜被覆低反射ガラス板は、好ましくはLab表色系で表して、aが-15.0～20.0、bが-15.0～3.0の範囲の色度、Lが40～90の明度で表される透過色を有する。より好ましくはLab表色系で表して、aが-5.0～10.0、bが-5.0～6.0の範囲の色度、Lが60～90の明度で表される透過色を有する。

【0055】本発明の着色された反射防止膜を被覆した低反射ガラス物品は、反射低減性に優れたガラス物品を提供するとともに、着色吸収膜により意匠性に優れたガラス物品を提供する。また本発明の反射防止着色膜被覆ガラス物品と電磁波遮蔽膜などと組み合わせて、PDPの前面に密着させて用いる光学フィルタとして利用できる。その場合、選択吸収膜を利用していることから、PDPの発光色を調節する光学フィルタを提供する。例えば、PDPでは青色を発光する蛍光体が青色以外にわずかに赤色成分を発色する性質を有しているため青色に表示されるべき部分が紫がかった色で表示される場合、蛍光体の赤色成分を本発明の着色膜で吸収させて、PDPからの発光色をバランスさせることができる。また電磁波遮蔽層として銀多層膜を用いた場合に、従来のフィルタの透過色が黄緑色になるが、本発明の反射防止着色膜

として透過色が赤紫になるものを使用することにより、フィルタ全体として透過色を中性グレー色あるいはブルーグレー色に調節することができる。上記の、反射防止着色膜を被覆した面と反対側の面に、電磁波遮蔽層を設けたプラズマディスプレイパネル用光学フィルタは、Lab表色系で表わして、aが-3.0～3.0、bが-3.0～3.0の色度で表わされる透過色を有することが好ましい。なお、上記電磁波遮蔽層としては銀多層膜を用いる他に、合成樹脂製のメッシュ織物に高導電率の金属である銅または銅ニッケル等を無電解めっきしたものを透明基板に張合せる方法、低抵抗ITO膜、銀薄膜、銀薄膜の多層膜を透明基板に直接積層する方法やこれらを積層したフィルムを透明基板に張合せる方法等をとることができる。

【0056】PDPはその部品として前面ガラス板および背面ガラス板を有しているが、透明ガラス基板として高歪点ガラス板、すなわち歪点が570℃以上であるガラス基板を用いた本発明の反射防止膜被覆ガラス物品を、PDPの前面ガラス板として使用することにより、PDP用光学フィルタとPDPの前面ガラス板とを兼用させることができ、表面に反射防止膜を有するPDPを提供することができる。

【0057】

【発明の実施の形態】以下に実施例を示し本発明をより具体的に説明する。

高屈折率膜形成用溶液組成物(H1液)の作製：24.9gの硝酸ビスマス5水和物(ビスマス原料)を118.6gの2-エトキシエタノールに混合し、170.7gのテトライソプロポキシチタン(チタン原料)を加え、60℃で3時間攪拌した。室温に冷却して高屈折率膜形成用溶液組成物を得た(H1液)。H1液の中にはチタンおよびビスマスが、それぞれTiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、96、および4各モル%含まれていた。

【0058】低屈折率膜形成用溶液組成物(L1液)の作製：エチルシリケート(コロコート社製「エチルシリケート40」)150gをエチルセロソルブ132gに混合し、0.1モル/lの塩酸を18g加え室温で2時間攪拌した(L1液)。

【0059】高屈折率膜形成用溶液組成物(H2液)の作製：酸化物換算でSiO<sub>2</sub>の量が10モル%となるようにL1液にH1液を混ぜ、高屈折率膜形成用溶液組成物を得た(H2液)。H2液の中には珪素、チタン、およびビスマスが、それぞれSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、10、88.2、および1.8各モル%含まれていた。

【0060】高屈折率膜形成用溶液組成物(H3液)の作製：酸化物換算でSiO<sub>2</sub>の量が30モル%となるようにL1液にH1液を混ぜ、高屈折率膜形成用溶液組成物を得た(H3液)。H3液の中には珪素、チタン、およびビスマスが、それぞれSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

換算で、30、68.6、および1.4各モル%含まれていた。

【0061】中間屈折率膜形成用溶液組成物(M1液)の作製：酸化物換算で $\text{SiO}_2$ の量が50モル%となるようにL1液にH1液を混ぜ、中間屈折率膜形成用溶液組成物を得た(M1液)。M1液の中には珪素、チタン、およびビスマスが、それぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 換算で、50、49、および1各モル%含まれていた。

【0062】中間屈折率膜形成用溶液組成物(M2液)の作製：酸化物換算で $\text{SiO}_2$ の量が70モル%となるようにL1液にH1液を混ぜ、中間屈折率膜形成用溶液組成物を得た(M2液)。M2液の中には珪素、チタン、およびビスマスが、それぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 換算で、70、29.4、および0.6各モル%含まれていた。

【0063】低屈折率膜形成用溶液組成物(L2液)の作製：酸化物換算で $\text{SiO}_2$ の量が90モル%となるようにL1液にH1液を混ぜ、低屈折率膜形成用溶液組成物を得た(L2液)。L2液の中には珪素、チタン、およびビスマスが、それぞれ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 換算で、90、9.8、および0.2各モル%含まれていた。

【0064】高屈折率膜形成用溶液組成物(H4液)の作製：H1液に重量%で表わして1%の塩化金酸を溶解して着色成分を有する高屈折率膜形成用溶液組成物を得た。(H4液)

【0065】低屈折率膜形成用溶液組成物(L3液)の作製：L2液に重量%で表わして1%の塩化金酸を溶解して着色成分を有する低屈折率膜形成用溶液組成物を得た。(L3液)

【0066】中間屈折率膜形成用溶液組成物(M3液)の作製：M2液に重量%で表わして1%の塩化金酸を溶解して着色成分を有する低屈折率膜形成用溶液組成物を得た。(M3液)

【0067】[実施例1~23、比較例1~6]無着色透明ソーダライムガラス板(厚み：1.1mm、可視光線透過率：91.2%、可視光線反射率(入射光側の表面のみ、12度入射)：4.03%、可視光線反射率(両表面、12度入射)：8.05%、それぞれLab表色系の色度で表して、透過光色度 $a = -0.39$ 、 $b = 0.2$ 、透過光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2}) = 0.44$ 、入射光側の表面のみの反射光色度 $a = 0.08$ 、同 $b = -0.31$ 、同反射光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2}) = 0.32$ 、反射光色度(両表面) $a = 0.02$ 、同 $b = -0.40$ 、同反射光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2}) = 0.40$ )をアルカリ水溶液で20分、次いで超純水中で20分間、それぞれ超音波照射しながら洗浄して基板を得た。

【0068】この基板の片側表面に上記M1液をグラビアコート法で塗布し、160W/cmの高圧水銀ランプ

を用いて10cmの距離から15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で30秒間の紫外線照射を行い第1層膜を形成した。続いて、該第1層膜の上に前記H1液を塗布し、上記高圧水銀ランプを用いてそれぞれ上記と同じ距離・照射強度・照射時間での紫外線照射を行い第2層を得た。続いて該第2層の上に、前記L2液を塗布し、上記高圧水銀ランプを用いて同上の条件で紫外線照射を行い第3層とした。これを720℃に加熱した電気炉中で30秒間加熱して、基板表面に第1層膜、第2層膜、および第3層膜をその順に積層した低反射ガラス板を得た。第1層、第2層、第3層のグラビアコート法におけるロール回転数を変え、光学膜厚の異なる種々の低反射ガラス板を得た(実施例1~6、比較例1~6)。

【0069】また、上記第2層液のH1液の代わりにH2液を用いた他は、実施例1~6と同様に行った(実施例7~12)。更に、上記第2層液のH1液の代わりにH3液を用いた他は、実施例1と同様に行った(実施例13)。

【0070】実施例1~6での上記第1層液M1液および第2層液H1液の代わりにそれぞれM2液およびH3液を用いた他は、実施例1~6と同様に行った(実施例14~16)。また第3層液としてL1液を用いた他は、実施例14~16と同様に行った(実施例17~23)。

【0071】得られた低反射ガラス板の光学特性については、可視光線反射率 $R_{vis}$ と可視光線透過率 $T_{vis}$ は「JIS Z 8722」に準じ、また可視光線反射率は12度入射時の反射率で測定した。ここでは膜面側から入射した光についての膜面(片面)のみの可視光線反射率を $R(S)_{vis}$ と表記し、膜面側から入射した光について膜面の反射および裏面の反射を含む両面の可視光線反射率を $R(D)_{vis}$ と表記する。第1層~第3層の各層について、屈折率( $n$ )は550nmの波長の光に対する屈折率値をエリプソメトリにより測定し、膜組成を表2に示し、屈折率( $n$ )、数式6で定義した屈折率分散係数( $\nu$ )、膜厚( $d$ )および光学膜厚( $nd$ )を表3および表4に示す。膜面のみの可視光線反射率 $R(S)_{vis}$ と、Lab表色系の色度で表して、膜面側から投射した光についての膜面(片面)のみの反射光色度 $a$ 、 $b$ 、およびその反射光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2})$ の各値を表5~表6に、裏面も含む両面の可視光線反射率 $R(D)_{vis}$ と膜面側から投射した光についての裏面の反射を含む両面の反射光色度 $a$ 、 $b$ 、およびその反射光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2})$ の各値を表7~表8に、そして膜面側から光を投射させたときの可視光線透過率 $T_{vis}$ と透過色度 $a$ 、 $b$ 、および透過光彩度 $((a^2 + b^2)^{1/2})$ の各値を表9~表10にそれぞれ示す。なお、膜面(片面)のみの可視光線反射率および反射光色度は、ガラス板の裏面(非膜面)を粗面とし、さらに黒色塗料を塗布硬化して裏面の光反射が生じないようにして測定した。

【0072】また実施例1の低反射ガラス板について膜面側から光を入射させたときの膜面での反射光の分光特性を図2に示す。図において、480nmおよび590nmの波長の光の反射率はともに0.01%以下であり、550nmの波長の光の反射率は0.13%であることがわかる。

【0073】実施例1～23に示したように、本発明の、膜面側から光入射させた低反射ガラス板の膜面での可視光線反射率 $R(S)_{vis}$ は0.12～0.48%であって、0.5%以下であり、無処理のガラス基板の可視光線反射率（入射光側の表面のみ）の4.03%に比して非常に小さくなっており、可視光反射防止の効果が大きいことがわかる。それに対して上記各膜の膜厚が範囲外にある比較例1～6では膜面側の可視光線反射率 $R(S)_{vis}$ は1.04～1.91%であり無処理ガラス基板の可視光線反射率（入射光側の表面のみ）に比して小さくなっているものの実施例の値よりもかなり大きな値を示し

ている。

【0074】また、裏面も含む両表面の可視光線反射率 $R(D)_{vis}$ についても、実施例1～23では4.09～4.47%であり、無処理ガラス基板の8.05%よりも小さくなっている。また、実施例1～23の裏面も含む両表面の反射光の彩度は0.26～3.82の範囲であって5.0以下であり、無処理板の値0.40からの変化は非常に小さく、中性灰色に近い反射色を示している。更に実施例1～23の可視光線透過率 $T_{vis}$ は92.3～93.8%であり、無処理板の可視光線透過率 $T_{vis}$  91.2%よりも高い値を示している。

【0075】[実施例24] 実施例1のM1液、H1液、L2液をそれぞれM3液、H4液、L3液に置き換えた他は同様に行った。得られた低反射ガラスはうすいグレーの透過光色調を呈し、 $R(S)_{vis}$ 値が0.11%、 $T_{vis}$ 値が90.2%であった。

【表2】

実施例・比較例	層	使用液	各層の膜組成（モル%）		
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例1～6 比較例1～6	第1層	M1液	50	49	1
	第2層	H1液	0	96	4
	第3層	L2液	90	9.8	0.2
実施例7～12	第1層	M1液	50	49	1
	第2層	H2液	10	88.2	1.8
	第3層	L2液	90	9.8	0.2
実施例13	第1層	M1液	50	49	1
	第2層	H3液	30	68.6	1.4
	第3層	L2液	90	9.8	0.2
実施例14～16	第1層	M2液	70	29.4	0.6
	第2層	H3液	30	68.6	1.4
	第3層	L2液	90	9.8	0.2
実施例17～23	第1層	M2液	70	29.4	0.6
	第2層	H3液	30	68.6	1.4
	第3層	L1液	100	0	0

【0076】

【表3】

実施例	第1層				第2層				第3層			
	n	ν	膜厚 d(nm)	nd	n	ν	膜厚 d(nm)	nd	n	ν	膜厚 d(nm)	nd
1	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	84	199	1.49	>100	83	124
2	1.89	14.15	41	77	2.37	5.19	84	199	1.49	>100	83	124
3	1.89	14.15	61	115	2.37	5.19	84	199	1.49	>100	83	124

4	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	74	175	1.49	>100	83	124
5	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	94	223	1.49	>100	83	124
6	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	84	199	1.49	>100	93	139
7	1.89	14.15	52	98	2.33	5.82	82	190	1.49	>100	84	125
8	1.89	14.15	42	79	2.33	5.82	84	196	1.49	>100	83	124
9	1.89	14.15	62	117	2.33	5.82	84	196	1.49	>100	83	124
10	1.89	14.15	52	98	2.33	5.82	72	167	1.49	>100	84	125
11	1.89	14.15	52	98	2.33	5.82	92	214	1.49	>100	83	124
12	1.89	14.15	52	98	2.33	5.82	82	190	1.49	>100	94	140
13	1.89	14.15	51	96	2.06	9.36	84	173	1.49	>100	83	124
14	1.71	>100	71	122	2.06	9.36	67	139	1.49	>100	88	131
15	1.71	>100	61	104	2.06	9.36	94	193	1.49	>100	80	119
16	1.71	>100	57	98	2.06	9.36	62	127	1.49	>100	83	123
17	1.71	>100	60	102	2.06	9.36	94	193	1.46	>100	83	121
18	1.71	>100	49	83	2.06	9.36	94	193	1.46	>100	83	121
19	1.71	>100	40	68	2.06	9.36	94	193	1.46	>100	83	121
20	1.71	>100	70	119	2.06	9.36	94	193	1.46	>100	83	121
21	1.71	>100	80	136	2.06	9.36	94	193	1.46	>100	83	121
22	1.71	>100	60	102	2.06	9.36	74	152	1.46	>100	83	121
23	1.71	>100	49	84	2.06	9.36	87	179	1.46	>100	86	125

【0077】

【表4】

比較例												
第1層				第2層				第3層				
$n_1$	$\nu$	膜厚	$n_1 \cdot d$	$n_2$	$\nu$	膜厚	$n_2 \cdot d$	$n_3$	$\nu$	膜厚	$n_3 \cdot d$	
		d(nm)	(nm)			d(nm)	(nm)			d(nm)	(nm)	
1	1.89	14.15	31	58	2.37	5.19	199	84	1.49	>100	83	124
2	1.89	14.15	80	152	2.37	5.19	199	84	1.49	>100	83	124
3	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	128	54	1.49	>100	83	124
4	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	246	104	1.49	>100	83	124
5	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	199	84	1.49	>100	64	95
6	1.89	14.15	51	96	2.37	5.19	246	104	1.49	>100	103	154

【0078】

【表5】

実 可視光線		反射光色度(膜面)		
施	反射率(膜面)			
例	R(S)vis(%)	a	b	$(a^2+b^2)^{1/2}$
1	0.14	1.48	-0.92	1.74
2	0.43	-0.72	1.45	1.62
3	0.24	6.49	8.82	10.95
4	0.29	9.06	-0.81	9.10
5	0.48	-3.56	1.08	3.72
6	0.48	3.22	-8.12	8.74
7	0.13	1.57	-0.79	1.76
8	0.38	0.40	-0.66	0.77
9	0.26	5.22	-6.81	8.58

10	0.23	8.39	-0.92	8.44
11	0.40	-2.80	1.36	3.11
12	0.48	2.17	-7.72	8.02
13	0.14	1.48	-0.92	1.74
14	0.27	11.86	-10.09	15.57
15	0.35	3.91	-3.98	4.29
16	0.38	8.75	-10.30	13.51
17	0.19	5.74	-6.38	8.58
18	0.24	3.86	-8.48	9.32
19	0.38	3.82	-10.79	11.45
20	0.23	8.41	-5.78	10.20
21	0.37	10.38	-6.83	12.43
22	0.45	10.24	-1.50	10.35
23	0.12	3.82	-3.25	5.02

【0079】

【表6】

可視光線		反射光色度（膜面）		
反射率（膜面）		-----		
R(S)vis(%)		a	b	$(a^2+b^2)^{1/2}$
-----				
比較例				
1	1.04	0.47	-0.71	0.85
2	1.44	8.36	-12.10	14.71
3	1.76	9.52	2.56	9.86
4	1.19	-2.99	2.42	3.85
5	1.91	1.71	-0.85	1.91
6	1.59	3.91	-10.40	11.11

【0080】

【表7】

実 可視光線		反射光色度（両面）		
施 反射率（両面）		-----		
例 R(D)vis(%)		a	b	$(a^2+b^2)^{1/2}$
-----				
1	4.12	0.18	-0.57	0.60
2	4.39	-0.26	-0.005	0.26
3	4.21	1.37	-2.33	2.70
4	4.26	2.12	-0.59	2.20
5	4.43	-1.16	-0.07	1.16
6	4.42	0.90	-2.84	2.98
7	4.09	0.24	-0.62	0.66
8	4.33	0.10	-0.68	0.69
9	4.21	1.18	-2.02	2.34
10	4.19	1.80	-0.67	1.92
11	4.40	0.64	-2.80	2.87
12	4.12	0.18	-0.57	0.60
13	4.12	0.18	-0.57	0.60
14	4.21	2.71	-2.53	3.71
15	4.21	-1.31	-2.53	2.85

16	4.33	2.37	-3.00	3.82
17	4.21	1.06	-1.55	1.88
18	4.27	0.80	-2.18	2.32
19	4.41	0.99	-3.26	3.41
20	4.25	1.76	-1.55	2.35
21	4.37	2.74	-2.12	3.46
22	4.47	2.95	-0.72	3.04
23	4.19	0.54	-0.98	1.12

=====

【0081】

【表8】

=====

可視光線		反射光色度 (両面)		
反射率 (両面)		-----		
R(D)vis(%)		a	b	$(a^2+b^2)^{1/2}$
-----				
比較例				
1	4.96	0.15	-0.70	0.72
2	5.30	3.98	-6.14	7.32
3	5.63	4.9	1.02	5.01
4	5.09	-1.41	0.72	1.58
5	5.78	0.86	-0.81	1.18
6	5.44	1.89	-5.51	5.83

=====

【0082】

【表9】

=====

実 可視光線		透過光色度		
施 透過率		-----		
例 Tvis(%)		a	b	$(a^2+b^2)^{1/2}$
-----				
1	93.0	-0.49	-0.09	0.50
2	92.8	-0.32	-0.32	0.45
3	92.9	-0.77	0.41	0.87
4	92.9	-0.80	-0.04	0.80
5	92.7	-0.29	-0.17	0.34
6	92.5	-0.69	0.49	0.85
7	92.8	-0.35	-0.29	0.45
8	92.6	-0.25	-0.37	0.45
9	92.6	-0.59	0.13	0.60
10	92.7	-0.61	-0.23	0.65
11	92.3	-0.48	0.25	0.54
12	93.0	-0.49	-0.09	0.50
13	93.0	-0.49	-0.09	0.50
14	92.5	-0.92	0.95	1.32
15	92.5	-0.92	0.95	1.32
16	92.5	-0.77	1.01	1.27
17	93.5	-0.58	0.36	0.68
18	93.6	-0.49	0.43	0.65
19	93.5	-0.50	0.62	0.80
20	93.4	-0.75	0.43	0.86
21	93.1	-0.99	0.62	1.17

22	93.5	-0.99	0.31	1.04
23	93.8	-0.54	-0.13	0.56

=====

【0083】

【表10】

=====

	可視光線		透過光色度	
	透過率			
	Tvis(%)	a	b	(a <sup>2</sup> +b <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>
-----				
比較例				
1	92.3	-0.34	-0.22	0.40
2	91.6	-1.35	1.50	2.02
3	91.7	-1.45	-0.21	1.47
4	92.1	-0.28	-0.30	0.41
5	91.8	-0.56	-0.13	0.57
6	91.3	-0.97	1.26	1.59

=====

【0084】【実施例25～40、比較例7～12】

原液の調製

フラスコ中で攪拌しているチタンイソプロポキシド1molに、アセチルアセトン2molを滴下ロータで滴下した。この溶液を酸化チタン原液とした。これはTiO<sub>2</sub>を16.5mol%含有している。エチルシリケート（コルコート社製「エチルシリケート40」）50gに、0.1N塩酸6gとエチルセロソルブ44gを加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を酸化ケイ素原液とした。これはSiO<sub>2</sub>を20mol%含有している。

【0085】膜形成用液組成物の作製

ガラス基板から数えて第1層の塗布液として、表11に示した組成比率にしたがって次のように中間屈折率膜形成用液組成物を作製した。酸化チタン原液、溶媒（エチルセロソルブ）、酸化ケイ素原液、金（Au）原料（塩化金酸4水和物）の順に所定量を混合し、2時間室温で攪拌して中間屈折率膜（第1層）形成用液組成物塗布液（M5～M20）を得た。同様に表12に示した組成比率にしたがって高屈折率膜（第2層）形成用液組成物塗布液（H5～H20）を得た。同様に表13に示した組成比率にしたがって低屈折率膜（第3層）形成用液組成物塗布液（L5～L20）を得た。

【0086】上記作製した塗布液M5を、厚み1.1mmで10cm×10cmの寸法のソーダ石灰珪酸塩組成の無着色透明ガラス基板（屈折率=1.52）の片側表面上に回転数3000rpmで15秒間スピコーティングを行った。風乾後550℃で2分間熱処理して中間屈折率膜を被覆し、次に、その上に、上記作製した塗布液H5を回転数2000rpmで15秒間スピコーティングを行い、風乾後550℃で2分間熱処理して高屈折率着色膜を被覆した。さらに、上記作製した塗布液L5を回転数2000rpmで15秒間スピコーティン

グを行い、風乾後550℃で2分間熱処理して、表14に示す組成、屈折率、膜厚および光学膜厚をそれぞれ有する第1層の中屈折率膜、表15に示す組成、屈折率、膜厚および光学膜厚をそれぞれ有する第2層の高屈折率膜および表16に示す組成、屈折率、膜厚および光学膜厚をそれぞれ有する着色低屈折率膜が被覆されたガラス板を得た（実施例25）。このガラス板の可視光線反射率Rvisは、着色膜が被覆された膜面側からD光源光を12度の角度で入射させ、裏面側（非膜面）からの反射光を遮断した膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）および裏面側および膜面側からの反射を含む反射率（「Rvis両面」）の2通りを測定した。可視光線透過率Tvis（D光源光）はJIS R 3106に従い、透過光の色度についてはJIS Z 8729に従い測定した。測定結果は、可視光線透過率（Tvis）、透過光の色度JS、および可視光線反射率（Rvis膜面およびRvis両面）は表17に示す通りであった。また得られた着色膜は耐薬品性、耐摩耗性について良好な結果を示した。なお、上記反射防止着色膜を上記ガラス基板の両表面に被覆した場合、表面側および裏面側からの反射を含む反射率（「Rvis両面」）は、反射防止着色膜をガラス基板の片側表面のみに被覆した場合の反射率（「Rvis両面」）3.0%よりも小さく、1.2%であった。

【0087】同様にして表11～13に示した塗布液（M6～M20、H6～H20、およびL6～L20）を用いて、表14～表16に示すような組成、屈折率、および膜厚をそれぞれ有する中屈折率膜、高屈折率膜および低屈折率膜を被覆した反射防止着色膜被覆ガラス物品（実施例26～40）を得た。これらの光学特性の測定結果を表17にまとめた。

【0088】実施例25～30および実施例34～36に示すように、赤色を吸収し透過色が青緑色の、すなわちLab表色系で表してa=-8.4～-1.1でb=-7.8～-1.2の透過光色度であり、膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）が0.5%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。また実施例31～33に示すように、黄色を吸収し透過色が青紫色の、すなわちLab表色系で表してa=0.3～0.8でb=-10.5～-3.5の透過光色度であり、膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）が0.5%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。さらに、実施例37～40に示すように、緑色を吸収し透過色が赤紫色の、すなわちLab表色系で表してa=2.5～9.8でb=-5.3～-0.8の透過光色度であり、膜面側のみの可視光反射率（「Rvis膜面」）が0.5%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。そして実施例25～40のすべての反射防止膜被覆ガラス物品は60%以上の可視光線透過

率 (Tvis) を示した。

【0089】表18に示した塗布液を用いて、高屈折率膜形成用塗布液、中屈折率膜形成用塗布液、または低屈折率膜形成用塗布液の塗布条件である、スピンコートにおける回転速度を調節することにより、表19に示すように、高屈折率膜、中間屈折率膜、または低屈折率膜の膜厚を変えた以外は実施例29と同じ方法で反射防止着色膜被覆ガラス物品(比較例7~12)を得た。それら

の光学特性の測定結果は表20に示す通りである。比較例では、膜面側のみの可視光反射率(「Rvis膜面」)は3.0~4.2%であり、実施例のRvis膜面(0.1~0.3%)に比べて可視光反射防止性能は明らかに劣っていた。

【0090】

【表11】

第1層塗布液組成					
実施例 番号	塗布液 番号	酸化チタン 原液 (g)	酸化ケイ素 原液 (g)	Au原料 (g)	溶媒 (g)
25	M5	15.5	6.5	2.0	76.1
26	M6	17.3	7.0	1.3	73.1
27	M7	18.5	7.8	0.7	73.1
28	M8	13.0	8.3	2.1	76.7
29	M9	14.6	9.3	1.3	74.9
30	M10	15.8	10.0	0.7	73.6
31	M11	7.9	12.8	2.0	77.4
32	M12	8.5	14.3	1.3	76.0
33	M13	9.4	15.3	0.7	74.7
34~40	M14~M20	10.0	16.8	0	73.2
41	M21	11.0	18.4	0	70.6

【0091】

【表12】

第2層塗布液組成					
実施例 番号	塗布液 番号	酸化チタン 原液 (g)	酸化ケイ素 原液 (g)	Au原料 (g)	溶媒 (g)
25~33	H5~H13	30.3	0	0	69.7
34	H14	23.3	0	2.0	74.7
35	H15	25.8	0	1.3	73.0
36	H16	27.9	0	0.7	71.4
37~40	H17~H20	30.3	0	0	69.7
41	H21	42.4	0	0	57.6

【0092】

【表13】

第3層塗布液組成				
実施例 番号	塗布液 番号	酸化ケイ素 原液 (g)	Au原料 (g)	溶媒 (g)
25~36	L5~L16	25.0	0	75.0
37	L17	19.3	2.0	77.5
38	L18	21.3	1.3	76.3
39	L19	23.0	0.7	76.3
40	L20	24.0	0.3	75.7
41	L21	28.8	0.4	70.8



【0093】

【表14】

実施例 番号	中間屈折率膜組成 (モル%)			屈折率	膜厚	$n_1 \cdot d$
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Au	$n_1$	d(nm)	(nm)
25	53.7	36.4	9.8	1.86	53	99
26	56.8	37.1	6.1	1.86	51	95
27	57.8	39.1	3.1	1.86	52	97
28	44.7	45.6	9.7	1.80	53	95
29	46.5	47.6	5.9	1.80	52	94
30	48.0	49.0	3.0	1.80	51	92
31	25.2	65.7	9.0	1.76	53	93
32	25.5	69.0	5.5	1.76	52	92
33	26.9	70.3	2.8	1.76	51	90
34	27.0	73.0	0	1.76	50	88
35	27.0	73.0	0	1.76	50	88
36	27.0	73.0	0	1.76	51	90
37	27.0	73.0	0	1.76	51	90
38	27.0	73.0	0	1.76	50	88
39	27.0	73.0	0	1.76	50	88
40	27.0	73.0	0	1.76	50	88

【0094】

【表15】

実施例 番号	高屈折率膜組成 (モル%)			屈折率	膜厚	$n_2 \cdot d$
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Au	$n_2$	d(nm)	(nm)
25	100	0	0	2.20	85	187
26	100	0	0	2.20	84	185
27	100	0	0	2.20	84	185
28	100	0	0	2.20	84	185
29	100	0	0	2.20	85	187
30	100	0	0	2.20	84	185
31	100	0	0	2.20	84	185
32	100	0	0	2.20	85	187
33	100	0	0	2.20	84	185
34	89.2	0	10.8	2.20	86	189
35	93.3	0	6.7	2.20	85	187
36	96.6	0	3.4	2.20	84	185
37	100	0	0	2.20	84	185
38	100	0	0	2.20	84	185
39	100	0	0	2.20	84	185
40	100	0	0	2.20	84	185

【0095】

【表16】

実施例 番号	低屈折率膜組成 (モル%)		屈折率	膜厚	$n_3 \cdot d$
	SiO <sub>2</sub>	Au	$n_3$	d(nm)	(nm)

25	100	0	1.46	81	118
26	100	0	1.46	79	115
27	100	0	1.46	78	114
28	100	0	1.46	79	115
29	100	0	1.46	79	115
30	100	0	1.46	80	117
31	100	0	1.46	80	117
32	100	0	1.46	80	117
33	100	0	1.46	81	118
34	100	0	1.46	81	118
35	100	0	1.46	81	118
36	100	0	1.46	82	120
37	91.6	8.4	1.46	83	121
38	94.9	5.1	1.46	82	120
39	97.4	2.6	1.46	83	121
40	98.7	1.3	1.46	82	120

【0096】

【表17】

実施例 番号	TVIS (%)	透過光の色度		RVIS (%)	
		a	b	膜面	両面
25	66.2	-8.4	-7.8	0.2	3.0
26	74.1	-5.6	-5.2	0.2	3.6
27	82.0	-2.8	-2.6	0.3	4.0
28	73.4	-3.1	-6.5	0.2	3.2
29	82.3	-2.1	-4.3	0.2	3.5
30	91.1	-1.1	-2.1	0.3	3.7
31	64.8	0.8	-10.5	0.1	3.2
32	73.2	0.5	-7.0	0.2	3.5
33	81.6	0.3	-3.5	0.3	4.1
34	71.0	-6.9	-3.4	0.1	3.3
35	81.0	-4.6	-2.3	0.2	3.5
36	91.0	-2.3	-1.2	0.3	3.7
37	76.8	9.8	-5.3	0.2	3.2
38	81.2	6.5	-3.5	0.2	3.8
39	85.6	3.3	-1.8	0.2	4.1
40	85.6	2.5	-0.8	0.3	4.1

【0097】

【表18】

比較例	層	使用液	各層の膜組成 (モル%)		
			TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Au
7~12	第1層	M9液	26.9	70.3	2.8
	第2層	H9液	100	0	0
	第3層	L9液	0	100	0

【0098】

【表19】

比較例	第1層			第2層			第3層		
	屈折率	膜厚	$n_1 \cdot d$	屈折率	膜厚	$n_2 \cdot d$	屈折率	膜厚	$n_3 \cdot d$
	$n_1$	d(nm)	(nm)	$n_2$	d(nm)	(nm)	$n_3$	d(nm)	(nm)
7	1.76	30	53	2.20	85	187	1.46	80	117
8	1.76	75	132	2.20	84	185	1.46	81	118
9	1.76	50	88	2.20	60	132	1.46	80	117
10	1.76	50	88	2.20	110	242	1.46	82	120
11	1.76	50	88	2.20	80	176	1.46	60	88
12	1.76	50	88	2.20	81	178	1.46	120	175

【0099】

【表20】

比較例 番号	Tvis (%)	透過光の色度		Rvis (%)	
		a	b	膜面	両面
7	78.0	-0.9	-3.4	3.0	6.3
8	75.2	-0.7	-3.3	4.0	7.1
9	76.9	-0.3	-3.9	3.2	6.6
10	74.0	-0.2	-3.1	4.2	7.6
11	76.9	-0.3	-3.9	3.2	6.6
12	74.0	-0.2	-3.1	4.2	7.6

【0100】〔実施例41〕酸化セリウム研磨材で表面を研磨・洗浄した59cm×89cmで3.2mmの厚みの高歪点を有する無着色フロートガラス板（歪点575℃）の片側表面をフレキシコート法により表11に示す組成を有する塗布液M21をコーティングし、160W/cmの高圧水銀ランプを用いて10cmの距離から15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で30秒間の紫外線照射を行い第1層膜を形成した。続いて、該第1層膜の上に表12に示す組成を有する塗布液H21を塗布し、160W/cmの高圧水銀ランプを用いて10cmの距離から15mW/cm<sup>2</sup>の照射強度で30秒間の紫外線照射を行い第2層膜を形成した。更に、該第2層膜の上に表13に示す組成を有する塗布液L21を塗布し、コンベア搬送式赤外線加熱炉（炉内温度300℃）でガラス温度250℃に加熱して、第1層の中屈折率膜、第2層の高屈折率膜および第3層の着色低屈折率膜からなる反射防止膜をガラス板表面に形成した。

【0101】このガラス板の反射防止膜を形成した面（第一面）とは反対側の面（第二面）の周辺部（幅約10mm）に、光遮蔽層として、黒色のインクをシルスクリーン印刷で印刷し、引き続いてこの黒色印刷層の上にアース電極として導電性銀ペーストを印刷し、500℃で焼成した。そしてこの面（第二面）全面に、スパッタ法により電磁波遮蔽層として銀の多層膜を形成した。もし、この銀の多層膜を、反射防止膜を形成していない無着色のフロートガラス板の片側表面に成膜した場

合の透過色調（色度）はLab表色系で表わして、a=-2.4で、b=0.7であり、黄緑色を示した。第一面に反射防止膜を、第二面に電磁波遮蔽層をそれぞれ形成したガラス板を電磁波遮蔽層がPDPに面するように密着配置させた場合に、干渉縞であるニュートンリングを生じさせないために、そしてガラスが破損した場合の破片飛散防止膜として、表面に微少な凹凸を形成させたプラスチックフィルム（Anti-glareフィルム）を上記ガラス板の第二面の電磁波遮蔽層の上に張合せ、PDP用光学フィルタを得た。得られた光学フィルタの透過色調はa=0.2、b=0.3であり、中性灰色を示した。

【0102】〔実施例42〕実施例41における、表面に微少な凹凸を形成させたプラスチックフィルムを張り合わせる代わりに、市販の、破片飛散防止膜兼用の反射防止フィルム（屈折率の異なる材料の膜を複数重ねて蒸着したもの。）を上記ガラス板の第二面に張合せ、PDP用光学フィルタを得た。その光学特性は実施例41とはほぼ同じであった。

【0103】

【発明の効果】以上発明の詳細な説明で述べたように、本発明によれば、0.5%以下の膜面での可視光線反射率を有する低反射ガラス物品が得られる。また本発明によれば、可視光の反射防止性能が優れ、しかも透過光の色調を自由に制御することができ、可視光透過率が高い反射防止着色膜被覆ガラス物品、およびそれを用いたPDP用の光学フィルタが得られる。

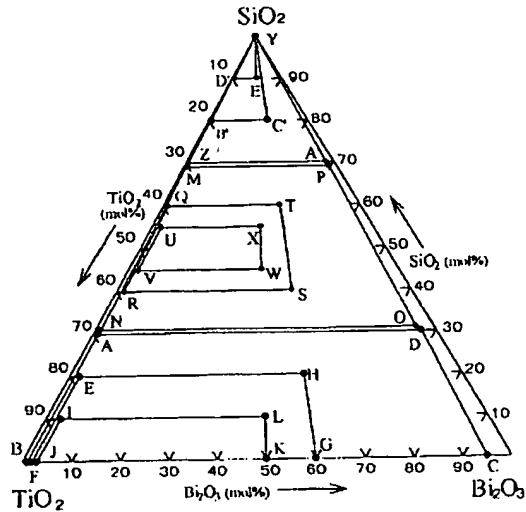
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における高屈折率膜の層、中間屈折率膜の層、および低屈折率膜の層の好ましい組成の一例を示すグラフ。

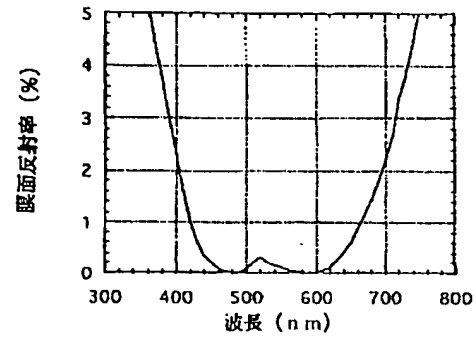
すグラフ。

【図2】本発明の低反射ガラス物品の一実施例の反射率分光特性を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 5/28

5/28

G 0 9 F 9/30

3 1 2

G 0 9 F 9/30

3 1 2

G 0 2 B 1/10

A